ÜBER DAS ISOSACCHAROSAN.

ÜBER EIN DEPOLYMERISATIONSPRODUKT DER STÄRKE.

INAUGURAL-DISSERTATION
ZUR
ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE DER
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN
ABTEILUNG
DER HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT
DER UNIVERSITÄT BASEL
VORGELEGT VON

PAUL STRICKER
AUS BASEL

BASEL / BUCHDRUCKEREI WERNER-RIEHM / 1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren H. Rupe und F. Fichter.

Basel, 3. Juni 1924.

Prof. Dr. *F. Zschokke,*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

ÜBER DAS ISOSACCHAROSAN.

1. Theoretischer Teil.

Schon seit langem kennt man die Bildung von Caramel durch Erhitzen von Rohrzucker über seinen Schmelzpunkt.

So finden wir schon eine Angabe darüber aus der ersten Hälfte des letzten Jahrhunderts von E. Péligot[1]). Durch Erhitzen von Rohrzucker auf 210—220° und durch Reinigen mit Alkohol bekam er eine Substanz, die in Wasser löslich, aber in Alkohol unlöslich ist, und der er die Formel $C_{12}H_9O_9$ zuschrieb.

Etwas später erhielt Völckel[2]) durch Erhitzen der Saccharose auf 250° einen in Wasser und Alkohol unlöslichen Körper, für den er die Formel $C_{24}H_{26}O_{13}$ annimmt.

Jedoch die ersten umfassenden Studien über die Natur des Caramels stammen von A. Gélis[3]). Dieser Forscher fand, daß dies Produkt kein einheitlicher Körper ist, sondern ein Gemisch von drei verschiedenen Substanzen darstellt, die er Caramelan, Caramelen und Caramelin nannte. Durch Behandeln mit 84 prozentigem Alkohol gelang es ihm, diese Substanzen voneinander zu trennen. Doch konnte er jeden einzelnen Körper direkt in beinahe reinem Zustande, d. h. unter fast gänzlicher Abwesenheit der beiden andern, bekommen, wenn er die Erhitzung jeweilen solange fortsetzte, bis der entsprechende Gewichtsverlust erreicht war.

Auf diese Weise erhält man fast reines Caramelan, von der Formel $C_{12}H_{18}O_9$, wenn die Saccharose bis zu einer Gewichtsabnahme von 10 % auf 190° erhitzt wird. Die braune, amorphe Substanz schmilzt gegen 100°, schmeckt bitter und ist in Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, in absolutem Alkohol fast unlöslich.

Das Caramelen von der Formel $C_{36}H_{50}O_{25}$ entsteht bei einem Gewichtsverlust von 14—15 % und ist ebenfalls ein brauner, amor-

[1]) A. ch. (2) *67.* 178 (1838).
[2]) J. *1852.* 651.
[3]) A. ch. (3) *52.* 352 (1858).

pher Körper, der wohl noch im Wasser, aber nicht mehr in verdünntem Alkohol löslich ist.

Ob das Caramelin, das sich von der Saccharose durch einen Mindergehalt von 25 % Wasser unterscheidet, und dem Gélis die Formel $C_{96}H_{102}O_{51}$ zuschreibt, ein chemisches Individuum ist, ist unsicher. Selbst dieser Gelehrte ist darüber nicht zu einem abschließenden Urteil gekommen. Die Substanz ist schwarz und unschmelzbar; sie ist kolloidal, dialysiert also nicht und kann so von den zwei andern Körpern getrennt werden. Alle drei Substanzen reduzieren Fehlingsche Lösung.

Die von Péligot gefundene Substanz stimmt in ihren Eigenschaften mit dem Caramelan von Gélis überein und ist sicher damit identisch.

Ebenso wurde diese Substanz von F. Stolle[1]) wieder dargestellt, indem er Raffinade auf 180—190 ° erhitzte. Er bestätigt die Formel $C_{12}H_{18}O_9$; doch findet er den Schmelzpunkt höher als Gélis, nämlich bei 134—136 °.

In neuerer Zeit finden wir noch eine Angabe über das Caramelan: M. Cunningham und C. Dorée[2]) gewannen dasselbe durch Erhitzen von Saccharose während vier Stunden auf 170—180 ° bis zu einem Gewichtsverlust von 12 %. Sie kamen zu den gleichen Ergebnissen wie ihre Vorgänger. Sie stellten auch einige Derivate des Caramelans her (Tetrazetat, Tetrabenzoat und Tetranitrat) und versuchten seine Konstitution festzustellen, ohne jedoch darüber zu einem sicheren Resultat zu gelangen.

Kürzlich unternahmen A. Pictet und N. Andrianoff[3]) von neuem das Studium der Produkte, die beim Erhitzen der Saccharose entstehen. Bei der Prüfung der früheren Arbeiten waren sie nämlich zu der Überzeugung gekommen, daß keiner der Vorgänger wirklich zu reinen Substanzen gelangt sei. Die Richtigkeit der Formeln für Caramelan und Caramelen, wie sie Gélis aufgestellt hatte, waren durch seine nur ungenau stimmenden Analysenresultate in Frage gestellt. Und gar das Caramelin war kaum als etwas anderes denn ein Gemisch hochmolekularer Zersetzungsprodukte anzusehen. Ebenso weckten die dunkle Farbe der Reaktionsprodukte und die verschiedenen Angaben für den Schmelzpunkt des Caramelans (Gélis: gegen 100 °, Stolle: 134—136 °) berechtigten Zweifel an der Reinheit dieser Substanzen. A. Pictet und N. Andrianoff waren der An-

[1]) C. *1899* (2) 1021.
[2]) Soc. *111.* 589 (1917).
[3]) noch nicht veröffentlicht.

sicht, daß die Unreinheit dieser Produkte auf den schädlichen Einfluß des Luftsauerstoffes zurückzuführen sei. Daher nahmen sie die Wasserabspaltung im Vakuum vor. Diese Methode, die von A. Pictet und seinen Schülern bei anderen Zuckern mit Erfolg angewendet worden ist, bietet den Vorteil, daß sie reinere Produkte liefert. Auf diese Weise waren bereits die Anhydride folgender Zucker dargestellt worden: Glukose[1]), Lävulose[2]), Galaktose[3]), Maltose[4]) und Laktose[5]). Diese Forscher hofften dabei auch den Körper zu finden, der die Reihe der durch Wasserabspaltung aus Saccharose entstehenden Produkte ergänzen würde, eine Verbindung, die nur noch um ein Molekül Wasser ärmer als jenes Disaccharid wäre und also die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ besässe. Dieses Produkt wäre somit nichts anderes als das innere Anhydrid eines Disaccharides und entspräche demnach dem Maltosan und dem Laktosan. Die Ergebnisse entsprachen denn auch ihren Erwartungen. Durch Erhitzen des Rohrzuckers im Vakuum auf 185—190° bis zu einem Gewichtsverlust von 5 % erhielten sie ein Produkt, dem Analyse und Kryoskopie die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zuschrieben, ein Körper, dem alsdann aus einem unten anzugebenden Grunde der Name „Isosaccharosan" beigelegt wurde. Derselbe schmilzt bei 94° und ist sehr hygroskopisch. Er löst sich leicht in Wasser, Methylalkohol und Pyridin, ziemlich leicht in heißem Äthylalkohol und Eisessig; er ist schwer löslich in Aceton und unlöslich in Äther, Chloroform und Benzol. Sein Geschmack ist bitter; sein optisches Drehungsvermögen beträgt 64,0°. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Pyridinlösung entsteht ein Hexacetyl-Isosaccharosan vom Schmelzpunkt 79—80°.

Wird Saccharose im Vakuum weiter erhitzt, und zwar bis sie 10 % ihres Gewichtes verloren hat, so entsteht eine Substanz, die ohne Zweifel mit dem Caramelan von Gélis identisch ist. Doch ist die Formel nicht $C_{12}H_{18}O_9$, wie jener Forscher angegeben hat, sondern doppelt so groß: $C_{24}H_{36}O_{18}$, was durch kryoskopische Bestimmungen festgelegt wurde. Der Körper schmilzt bei 144 bis 145° und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol aber unlöslich.

Durch weitere Wasserabspaltung im Vakuum wurde auch das Caramelen gefunden. Analyse und Kryoskopie bestätigten sehr

[1]) Helv. *3.* 645 (1920).
[2]) Helv. *4.* 613 (1921).
[3]) Helv. *5.* 444 (1922).
[4]) Helv. *6.* 129 (1923).
[5]) Helv. *7.* 295 (1924).

genau die von Gélis angegebene Formel $C_{36}H_{50}O_{25}$. Der Körper ist in Wasser leicht löslich, hingegen in allen andern Solventien unlöslich.

Auf Anregung von Herrn Professor A. Pictet unternahm ich es, die Bildungsweise des Isosaccharosans, also des ersten Gliedes der durch Wasserabspaltung aus Rohrzucker entstehenden Produkte näher zu studieren, und ich hoffte, dadurch auch einen Einblick in die Konstitution dieser Verbindung zu bekommen.

Obwohl das Isosaccharosan in genau derselben Weise aus Rohrzucker erhalten wird, wie etwa Maltosan und Laktosan aus den zugehörigen Zuckern, so kann doch seine Bildung derjenigen dieser Anhydride aus folgenden Gründen nicht analog sein. A. Pictet und seine Schüler haben nämlich gezeigt, daß nur diejenigen Zucker ein Anhydrid bilden können, die Fehlingsche Lösung reduzieren, und daß die Wasserabspaltung immer zwischen der Gruppe -O-C-OH, die die Ursache für das Reduktionsvermögen des Zuckers ist, und einer der Hydroxylgruppen H-C-OH stattfindet. Daher scheint es zunächst unerklärlich, daß auch Saccharose, das doch jene Gruppe nicht enthält, ein Anhydrid bilden kann; denn bis heute ist der Fall nie vorgekommen, daß die Wasserabspaltung im Zuckermolekül zwischen zwei Hydroxylgruppen eintritt. Ebenso ist es rätselhaft, daß Isosaccharosan, im Gegensatz zu Rohrzucker, Fehlingsche Lösung schon von 40° an reduziert. Und zwar zeigt eine Bestimmung seines Reduktionsvermögens einen Wert, der 50 % von dem der Glukose beträgt. Das zeigt ohne weiteres, daß dieses Reduktionsvermögen tatsächlich dem Isosaccharosan zukommt und nicht etwa dem Invertzucker, der Fehlingsche Lösung fast ebenso stark reduziert wie Glukose (97 %). Obwohl dieser durch Erhitzen mit Wasser leicht aus jenem entsteht, kann also doch durch sorgfältiges Erhitzen die Aufspaltung vermieden werden.

Ein gänzliches Abweichen vom Rohrzucker zeigt das Isosaccharosan auch darin, daß es ein Osazon bildet. Dies ist ein gelber Körper vom Schmelzpunkt 124—125°, der wie alle Disaccharidosazone in heißem Wasser leicht, in kaltem aber nicht löslich ist. Eine Stickstoffbestimmung ergab genau übereinstimmende Werte für die Formel $C_{24}H_{32}O_9N_4$. Daß es nur in schlechter Ausbeute und neben viel Glukosazon entsteht, kommt daher, daß Isosaccharosan, wie wir später sehen werden, gegen hydrolysierende Mittel sehr unbeständig ist und leicht zu Invertzucker aufgespalten wird.

Alle diese Tatsachen drängen zu der Überzeugung, daß die Bildung von Isosaccharosan aus Rohrzucker keine einfache Wasserabspaltung sein kann, sondern in einer viel komplexeren Reaktion bestehen muß.

Zur Aufklärung des Mechanismus dieser Reaktion gab eine Mitteilung von A. Gélis [1]) aus dem Jahre 1859 einen wertvollen Fingerzeig. Dieser Gelehrte fand, daß wenn Rohrzucker einige Zeit in offenem Gefäß auf die Schmelztemperatur (160 °) erhitzt wird, er eine chemische Umwandlung erleidet, ohne aber von seinem Gewichte zu verlieren; daß er nachher nur noch zur Hälfte vergärbar ist und Fehlingsche Lösung halb so stark wie Glukose reduziert. Gélis schließt daraus, daß Saccharose durch das Erhitzen aufgespalten wird. Nach seiner Ansicht verliert die eine Hälfte Wasser; aber dieses Wasser wird nicht frei, sondern verbindet sich mit der anderen Hälfte und verwandelt sie in Glukose. Wird diese Glukose vergärt, so bleibt ein Rückstand, den er „Saccharid" nannte, dem man aber später den Namen Lävulosan zulegte, in der Erkenntnis, daß es ein Anhydrid der Lävulose ist. Demnach wäre die Reaktion durch folgende Gleichung darzustellen:

$$\underset{\text{Saccharose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Glukose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulosan}}{C_6H_{10}O_5}$$

Wenn dem so ist, so findet beim Erhitzen von Saccharose im Vakuum, wie es von A. Pictet und N. Andrianoff ausgeführt wurde, zuerst auch Aufspaltung in Glukose und Lävulosan statt. Doch wird weiter erhitzt, so spaltet sich Wasser ab, indem die Glukose in Glukosan verwandelt wird, was dem Gewichtsverlust von 5 % entspricht. Bei der Temperatur von 185—190 °, bei der die Reaktion ausgeführt wird, verbinden sich aber Glukosan und Lävulosan miteinander und bilden so das Isosaccharosan nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Glukosan}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\text{Lävulosan}}{C_6H_{10}O_5} = \underset{\text{Isosaccharosan}}{C_{12}H_{20}O_{10}}$$

So stellt sich also die Entstehung des Isosaccharosan als eine Polymerisation zwischen zwei Monosaccharidanhydriden dar und ist somit der Bildung von Diglukosan aus Glukosan und Dilävoglukosan aus Lävoglukosan analog, die ja auch unter den gleichen Bedingungen (Vakuum, Temperatur) ausgeführt wird. Nur verbinden sich hier zwei verschiedene Anhydride und man erhält demnach ein gemischtes Polymeres: Glukosan-Lävulosan. Übrigens ist auch hier wie bei den zwei andern Polymerisationen ein minimer

[1]) A. ch. (3) *57*. 234 (1859) — C. R. *48*. 1062 (1859).

Zusatz von Zinkchlorid vorteilhaft. Es ist klar, daß diese Reaktion eine andere Bindung zwischen dem Glukose- und Lävuloserest herbeiführen kann, als im Rohrzucker vorgebildet ist, und daß dadurch das Anhydrid eines neuen Disaccharides, nämlich das der „Isosaccharose", erhalten werden kann.

Diese Auffassung über den Mechanismus der Isosaccharosanbildung aus Saccharose erhält eine gute Bestätigung in einer Arbeit, die J. und E. Kerb[1]) letzten Januar veröffentlicht haben. Diese Forscher erhitzten Rohrzucker im Vakuum während mehreren Stunden auf 150° und erhielten ein Produkt, das nicht mehr vergärbar ist und das sie als ein Gemisch molekularer Mengen von Glukosan und Lävulosan ansprechen. Zu dieser Auffassung kamen sie durch die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens, das, nach ihren Beobachtungen zu schließen, tatsächlich fast genau in der Mitte zwischen dem des Glukosans (+ 69,79°) und dem des Lävulosans (+ 19,0°) liegt: $[\alpha]_D^{18°} = + 41{,}21°$.

Diese Ansicht ist jedenfalls richtig, denn bei 150° kann nur die zweite Phase der Isosaccharosanbildung vonstatten gehen, nämlich die Abspaltung von Wasser aus Glukose. Um die dritte Phase, nämlich die Polymerisation von Glukosan und Lävulosan zu bewerkstelligen, muß höher erhitzt werden.

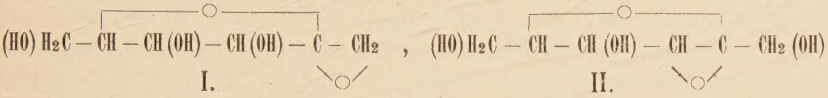
Doch gab es ein sicheres Mittel, um die Richtigkeit unserer Interpretation zu beweisen, und das war, molekulare Mengen von Glukose und Lävulosan oder von Glukosan und Lävulosan miteinander zu vermischen und das Gemisch auf 185—190° zu erhitzen. So stellte ich Glukosan und Lävulosan aus den entsprechenden Zuckern nach den Angaben von A. Pictet[2]) und zweier seiner Schüler dar. Beim Erhitzen der Gemische Glukose + Lävulosan und Glukosan + Lävulosan kam ich denn auch zum gewünschten Erfolg. Bei beiden Versuchen erhielt ich ein Produkt, das sich mit dem aus Rohrzucker dargestellten Isosaccharosan als identisch erwies.

Diese Synthese des Isosaccharosans klärt aber nicht nur den Mechanismus seiner Bildung aus Saccharose auf, sondern sie wirft auch Licht auf die Frage nach seiner Konstitution. Hauptsächlich läßt sie erkennen, in welcher Art die beiden Hexosereste miteinander verbunden sind.

Wenn die nachfolgenden Darlegungen auch noch nicht als absolut beweiskräftig gelten dürfen, so muß doch zugegeben werden, daß sie zum allermindesten sehr plausibel sind.

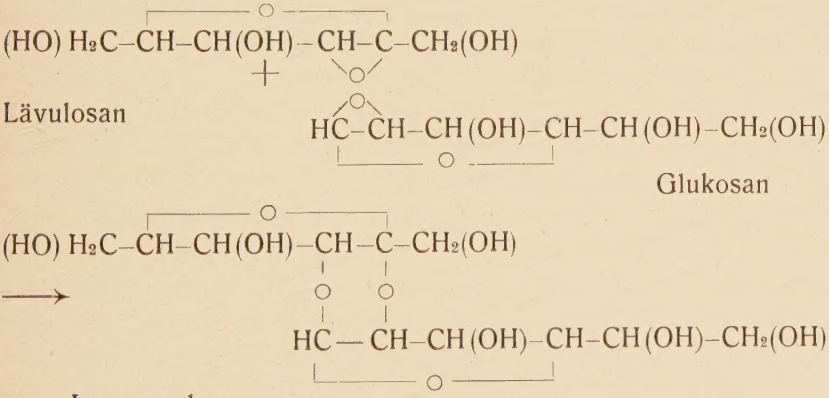
[1]) Bio. Z. *144*. 60 (1924). [2]) Helv. *3*. 645 (1920). — Helv. *4*. 613 (1921).

Die Konstitution des Glukosans darf wohl heute als bewiesen angesehen werden (M. Cramer und E. Cox[1]). Vom Lävulosan weiß man nur soviel, daß es, nach seinen Eigenschaften zu schließen, einen Äthylenoxydring enthalten muß. Nimmt man für die Lävulose die Formel an, die, ohne bewiesen zu sein, heute als die wahrscheinlichste gilt, nämlich die, die einen Tetramethylenring enthält, so kommt für das Lävulosan wohl kaum eine andere Formel als eine der beiden folgenden in Betracht:



I. II.

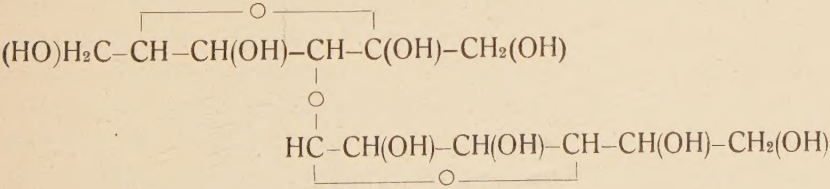
Nimmt man die Formel I an, so läßt sich nicht erklären, wie das Lävulosan durch Kondensation mit Glukosan das Anhydrid eines Disaccharids bilden kann, das Fehlingsche Lösung reduziert und ein Osazon gibt. Hingegen hebt sich die Schwierigkeit ohne weiteres bei Annahme der Formel II. Darnach kann man die Kondensation und die Konstitution des Isosaccharosans auf folgende Weise darstellen:



Lävulosan Glukosan

Isosaccharosan.

Das Isosaccharosan ist demnach das Anhydrid einer 3-Glukosyl-Lävulose,



welche Fehlingsche Lösung reduziert und ein Osazon gibt.

[1]) Helv. *5*. 884 (1922).

Um dieses Disaccharid, die „Isosaccharose“, zu bekommen, müßte man also die eine der beiden Sauerstoffbrücken des Isosaccharosans sprengen, ohne die andere dabei in Mitleidenschaft zu ziehen. Selbstverständlich habe ich dies auch versucht, doch war der Erfolg nur ein unvollkommener. Die Behandlung des Anhydrids mit konzentrierter Salzsäure und weiters mit Silberkarbonat, die beim Diglukosan ein gutes Resultat gezeitigt hatte, ergab hier nur ein Gemisch von Glukose und Lävulose. Das gleiche tritt ein mit verdünnten Säuren bei verschiedenen Temperaturen. Es ist also sehr schwierig, nur die eine der Sauerstoffbrücken zu öffnen und dabei die andere bestehen zu lassen; denn die Neigung zur gänzlichen Aufspaltung ist sehr groß. Doch zeigte die Bildung des Osazons, daß dies nicht unmöglich ist. Es ist mir denn auch in einem Falle gelungen, ein besseres Resultat zu bekommen: durch Auflösen von Isosaccharosan in fünfprozentigem Ammoniakwasser erhielt ich nach 48stündigem Stehenlassen in der Kälte beim Eindunsten ein Produkt, dessen Analyse einen Wert ergab, der annähernd für die Isosaccharose stimmt. Doch darf dieses Resultat insofern noch nicht als ein definitives angesehen werden, als die Erbringung von anderen Beweisen noch fehlt.

II. Experimenteller Teil.

A. Darstellung und Reinigung von Isosaccharosan.

Die Darstellung von Isosaccharosan aus Rohrzucker erfolgte nach der allgemeinen Methode von A. Pictet zur Bereitung von Zuckeranhydriden durch Wasserabspaltung aus den Zuckern. Im speziellen hielt ich mich an die Angaben von A. Pictet und N. Andrianoff.

Man bringt 20 gr Saccharose in einen Glaskolben und erhitzt bei einem Vakuum von 10—12 mm Druck mittelst eines Vaselinölbades auf 185—190°. Ist diese Temperatur erreicht, so fängt der Zucker an zu schmelzen. Kaum ist er völlig geschmolzen, setzt auch schon eine energische Gasentwicklung ein. Eine Bräunung ist dabei nicht zu vermeiden. Der Vorgang wird solange fortgesetzt, bis der Zucker ein Molekül Wasser verloren hat, d. h. bis das Gewicht um 5,3 % abgenommen hat. Das Ende der Reaktion muß durch Kontrollwägungen festgestellt werden. Zu diesem Zwecke läßt man die Masse im Vakuum erkalten und setzt sie erst dann der Atmosphäre aus. Nach 25—30 Minuten ist die Reaktion meist zu Ende, wobei aber die Erhitzungsdauer ziemlich stark von der Zuckersorte abhängt. Überhaupt ist die Wahl des Zuckers von Wichtigkeit. Der Rübenzucker, wie man ihn im Handel findet, ist sehr verschieden rein. Manche Sorten lassen beim Verbrennen einen anorganischen Rückstand, andere sind teilweise invertiert (sie reduzieren Fehlingsche Lösung schon beim ersten Aufkochen). Eine Probe von Kolonialzucker (d. h. aus dem Zuckerrohr gewonnene Saccharose) lag in sehr unreinem Zustande vor. Die beste Sorte, die ich finden konnte, ist der feinkörnige Kristallzucker.

Wie bereits angegeben, mußte der Zucker über 180° erhitzt werden, um ihn zum Schmelzen zu bringen. Eine genauere Bestimmung ergab einen Schmelzpunkt von 183°. Das stand im Widerspruch zu dem von A. Gélis[1]) gefundenen von 160°. Wie ich bei der Prüfung der einschlägigen Literatur konstatierte, sind überhaupt die Ansichten darüber sehr verschieden: E. Péligot[2]) gibt

[1]) loc. cit.

[2]) A. ch. (2) *67*. 113.

ihn zu 180° an. Dann folgen verschiedene Zitate, die mehr Gélis gerecht werden: Berzelius[1]), Tamman[2]), Plato[3]) fanden 160° bis 161°. Hingegen bestätigt ein moderner Forscher die Angabe von Péligot: B. Burne[4]) findet 185—186° als Schmelzpunkt für die Saccharose. Der Unterschied wird daher kommen, daß die höher schmelzenden Sorten reiner sind als die andern. Wir haben vorgezogen, doch einen möglichst reinen Zucker anzuwenden, obwohl seine Schmelztemperatur eine Bräunung nicht vermeiden läßt.

Um aus diesem Rohprodukt Isosaccharosan rein abzuscheiden, erwiesen sich folgende Methoden als brauchbar:

1. Die Substanz wird in wenig Pyridin gelöst und mit Aceton gefällt. Dabei flockt ein gelblich-weißer Niederschlag aus, der sich beim Trocknen im Vakuum nur leicht bräunt. Es ist schwierig, ohne zu erhitzen, die letzten Reste Pyridin zu entfernen.

2. Ebenso kann Isosaccharosan mit Aceton aus Eisessig gefällt werden. Wieder wird im Vakuum in der Kälte getrocknet.

3. Zu einem schön weißen Produkte kommt man durch Auflösen in heißem, absolutem Alkohol und Abkühlen.

4. Die beste Methode ist die, Isosaccharosan in getrocknetem Methylalkohol aufzulösen und mit Aceton zu fällen. Es wird gut damit nachgewaschen und ohne lang zu trocknen in den Vakuumexsikkator gebracht und bis zur völligen Trockne darüber belassen, was zwei bis drei Tage dauert. — Um die Vergärbarkeit des Isosaccharosans zu prüfen und, bei negativem Ergebnis, etwa noch vorhandene Mengen von Rohrzucker zu entfernen, wurde das so gereinigte Produkt der Einwirkung der Bierhefe ausgesetzt. Zu diesem Zwecke wurde der wässerigen Isosaccharosanlösung etwas Bierhefe und einige Tropfen Nährlösung in einem kleinen Kölbchen zugegeben. Die Hefe muß gut ausgewaschen und mit Fehlingscher Lösung auf die Abwesenheit von Zucker (Maltose) geprüft werden. Auf den kleinen Kolben setzt man einen durchlöcherten Gummistopfen mit Glasrohr und läßt dieses in etwas Kalkwasser tauchen. Es wurde ein Parallelversuch mit reiner Glukose ausgeführt, um die Beendigung der Gärung anzuzeigen. Gibt diese Lösung keine Reaktion mehr mit Fehlingscher Lösung, so darf die Fermentation auch im anderen Kölbchen als beendet betrachtet werden. Nach 24 Stunden war dies der Fall. — Um die Bierhefe gut entfernen.

[1]) P. *47*. 321.
[2]) Z. Ph. *28*. 17.
[3]) Z. *50*. 1012.
[4]) C. *1914* (2) 821.

zu können, wurde die dreifache Menge Alkohol der Lösung zugefügt. Dadurch flockt die Hefe schön aus und kann leicht filtriert werden. Die Lösung von Alkohol und Wasser wurde im Vakuum bis zur völligen Trockne eingedunstet. Es zeigte sich, daß nur eine kleine Menge der Substanz vergoren war. Das beweist, daß Isosaccharosan von der Bierhefe nicht angegriffen wird. Die geringe Gärung ist einem schwachen Gehalt von unverändertem Rohrzucker zuzuschreiben.

Die Analyse des Isosaccharosans beweist die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$:

0,2290 gr Substanz ergaben 0,3729 gr CO_2
0,1312 gr H_2O

ber. für $C_{12}H_{20}O_{10}$: C 44,42 %, H 6,22 %
gefunden: 44,41 %, 6,41 %

B. Verhalten des Isosaccharosans gegen Fehling'sche Lösung.

Wir haben oben (siehe theoretischer Teil S. 6) gesehen, daß Isosaccharosan die Fehlingsche Lösung sehr energisch reduziert. Es wurde auch dort ausgeführt, daß es wichtig ist, die Größe dieses Reduktionsvermögens zu kennen. Folgendes sind die Werte, die bei seiner Messung gefunden wurden:

1,2 ccm der Isosaccharosanlösung, die 0,6266 gr Subst. auf 100 ccm enthält, reduzieren 2 ccm der Fehlingschen Lösung.

0,6 ccm einer Glukoselösung von der gleichen Konzentration reduzieren auch 2 ccm der gleichen Fehlingschen Lösung.

Das Verhältnis der Reduktionsvermögen von Isosaccharosan und Glukose beträgt also:

50 : 100.

C. Osazon.

5 gr Isosaccharosan werden in 20 ccm Wasser gelöst, 2,7 gr freies Phenylhydrazin und 1,7 gr Eisessig zugegeben. Das Phenylhydrazin wird vorher durch Ausfrieren gereinigt (Sm 19°). Man erhitzt in einem kochenden Wasserbad. Nach zirka 15 Minuten beginnt die Abscheidung von Glukosazon. Nach einer halben Stunde wird durch einen Heißwassertrichter abfiltriert. Man gibt etwas Wasser

zu und erhitzt während einer Viertelstunde. Es wird von neuem durch den Heißwassertrichter filtriert; und so fort, bis daß kein Glukosazon mehr sich abscheidet. Dann wird erkalten gelassen und noch so viel Wasser zugegeben, bis nichts mehr ausfällt. Die Menge an Phenylhydrazin muß so bemessen sein, daß es am Schluß der Reaktion fast aufgebraucht ist. Sonst fällt ein guter Teil des Glukosazons erst in der Kälte aus und ist schwierig vom anderen Osazon zu trennen. Ebenso lassen sich dann die rotbraun gefärbten Lösungen nicht ohne Mühe filtrieren. Bei richtigen Mengenverhältnissen fällt beim Abkühlen ein feiner orangefarbener Niederschlag aus, der sich ohne weiteres abfiltrieren läßt. Es wird darauf wieder in heißem Wasser gelöst und von unlöslich zurückbleibenden Resten von Glukosazon durch den Heißwassertrichter abfiltriert. Durch Abkühlen erhält man einen nunmehr gelben Niederschlag. Durch nochmalige Wiederholung dieses Reinigungsverfahrens werden die letzten Spuren von Glukosazon und von Phenylhydrazin entfernt. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus alkoholfreiem Essigester erhält man das Osazon als gelbe Substanz, die sich beim Trocknen leicht etwas orange färbt. Beim Erhitzen im Schmelzröhrchen fängt es gegen 100° an zu sintern; von 115° an verwandelt es sich langsam in eine dickflüssige Masse und schmilzt bei 124—125° unter Aufschäumen. Wie alle Disaccharidosazone ist es im heißen Wasser leicht, in kaltem fast unlöslich.

Eine Stickstoffbestimmung stimmt genau für die Formel $C_{24}H_{32}O_9N_4$:

5,39 mg. Subst. ergaben 0,509 ccm N_2
t 17°, b 750 mm
ber. f. $C_{24}H_{32}O_9N_4$: N 10,77 %
gefunden: 10,97 %

D. Geschmolzener Zucker.

Da, wie im theoretischen Teil ausgeführt wurde, die Arbeit von A. Gélis über den geschmolzenen Zucker für die meinige von hervorragender Bedeutung wurde, so lag es mir daran, mich durch einige Versuche von der Richtigkeit seiner Ergebnisse zu überzeugen und seine Ansichten womöglich durch neue Beweise zu stützen.

Zur Darstellung des geschmolzenen Zuckers wurden 3 gr feingepulverter Rübenzucker in einem Reagensglas mittelst eines

Vaselinölbades auf 185° erhitzt, bis die ganze Masse geschmolzen war. Doch muß die Reaktion abgebrochen werden, bevor sich Gasblasen zu entwickeln beginnen. Wägungen vor und nach dem Erhitzen gaben keinen Gewichtsunterschied; es war also kein Wasser entwichen. Doch war eine Bräunung des Reaktionsproduktes wegen der hohen Temperatur nicht zu vermeiden (s. S. 11). Das Reagensrohr wurde zerschlagen und die glasige Masse gepulvert. Sie stellt so ein sehr hygroskopisches Pulver vor. Es sei bemerkt, daß das Schmelzen von Zucker immer in kleinen Portionen ausgeführt wurde, da beim Arbeiten mit größeren Mengen Wasserdampf zu entweichen beginnt, bevor die ganze Masse flüssig geworden ist.

Mit dem auf diese Weise geschmolzenen Zucker konnte ich die von Gélis gemachten Angaben bestätigen:

Fehlingsche Lösung wird sehr energisch reduziert. Die Vergärbarkeit hat etwa um die Hälfte abgenommen.

Für das optische Drehungsvermögen fand ich einen etwas höheren Wert als jener Forscher (zwischen + 35 und + 38°):

Subst. 0,418 gr, wässerige Lösung: 15 ccm, $l = 1$ dm, $\alpha = +1{,}16^0$.

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +41{,}6^0.$$

Nach Gélis liegt das Drehungsvermögen des nach der Vergärung der Glukose zurückbleibenden Lävulosans um + 15° herum. Meine Untersuchung ergab gute Übereistimmung:

Subst. 0,925 gr, wässerige Lösung: 15 ccm, $l = 0{,}25$ dm, $\alpha = +0{,}23^0$.

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +15{,}0^0.$$

Es sei bemerkt, daß A. Pictet[1]) und J. Reilly für das aus Lävulose dargestellte Lävulosan einen nur wenig höheren Wert fanden: $[\alpha]_D = +18{,}6^0$, $+19{,}5^0$.

A. Gélis fand, daß beim Eindampfen zur Trockne einer wässerigen Lösung von diesem Lävulosan das optische Drehungsvermögen abnimmt, daß es bis 0° sinken kann, und daß die Substanz sogar lävogyr werden kann. Beim Eindampfen der obigen Lävulosanlösung fand ich seine Angabe bestätigt:

Subst. 0,132 gr, wässerige Lösung: 15 ccm, $l = 0{,}25$ cm, $\alpha = 0^0$.

$$[\alpha]_D^{20^\circ} = +0^0.$$

Meine Versuche waren somit in guter Übereinstimmung mit den Angaben von Gélis. Ferner wird deren Richtigkeit auch noch durch folgende Tatsachen bestätigt:

[1]) Helv. *4*. (613) (1921).

In wässeriger Lösung mit Phenylhydrazin-chlorhydrat und Natriumazetat erhitzt, bildet der geschmolzene Zucker große Mengen von Glukosazon, während Rohrzucker nur spärliche Mengen davon liefert.

Der sicherste Beweis für die Gegenwart von Glukose und Lävulosan im geschmolzenen Zucker ist natürlich die Synthese des Isosaccharosans aus diesen zwei Stoffen, von der ich oben gesprochen habe.

E. Synthese des Isosaccharosans.

a) *Aus Glukose und Lävulosan.*

Molekulare Mengen von wasserfreier Glukose und von Lävulosan (dargestellt durch Erhitzen von Lävulose bei 15 mm Druck auf 120°) wurden in einer Reibschale innig miteinander verrieben. Darauf wurde dieses Gemisch genau in der gleichen Weise im Vakuum auf 185—190° erhitzt wie Rohrzucker zur Darstellung von Isosaccharosan. Auch hier wurde die Reaktion nach einem Gewichtsverlust von 5,3 % abgebrochen. Das Reaktionsprodukt hat ganz das Aussehen des Isosaccharosans und zeigt auch die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Ich verzichtete darauf, die Substanz zu reinigen und stellte direkt das Azetat dar. Ich erhielt so die gleiche Verbindung vom Schmelzpunkt 78—80°, die durch Acetylieren des aus Saccharose dargestellten Isosaccharosans gewonnen wurde. Die Bildung dieses Hexacetyl-Isosaccharosans erfordert besondere Vorsichtsmaßregeln, da sonst leicht Aufspaltung eintritt. So darf nicht so lange erhitzt werden, wie für die Darstellung anderer Zuckerazetate. 10 gr der Substanz wurden zu dem Zwecke in 40 ccm Pyridin aufgelöst, und unter fortwährendem Kühlen mit Eiswasser wurden 40 ccm Essigsäureanhydrid zugegeben. Es wurde über Nacht stehen gelassen und dann in einem Wasserbade während 10 Minuten auf 70–80° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung in ein Gemisch von gleichen Teilen Wasser und Alkohol gegossen, das noch unrein ausfallende Azetat auf dem Tonteller getrocknet und in Äther gelöst. Die nach dem Abdampfen des Äthers zurückbleibende Substanz wurde dann unter Petroläther aufgekratzt. Nach dem Trocknen erhält man so einen kristallinen, etwas gelblichen Körper vom Schmelzpunkt 55—58°. Nach drei-

maligem Umkristallisieren aus absolutem Alkohol wurde das Azetat rein weiß erhalten und zeigte den Schmelzpunkt von 78–89°.

Das Osazon vom Schmelzpunkt 124—125° wurde in der gleichen Weise dargestellt, wie oben angegeben. Eine Mischprobe zeigte keine Schmelzpunktserniedrigung.

b) *Aus Glukosan und Lävulosan.*

Die Reaktion ist die gleiche wie oben; nur werden Glukosan und Lävulosan in gleichen Mengen miteinander erhitzt. Auch hier verzichtete ich auf die Reinigung des Rohproduktes und wies das Isosaccharosan durch sein Osazon (Schmelzpunkt 124—125°) nach. Dieses bildete sich hier mit etwas besserer Ausbeute. Auch diesesmal ergab die Mischprobe den gleichen Schmelzpunkt.

F. Versuche zur Verwandlung von Isosaccharosan in „Isosaccharose".

1. Versuch.

Das Isosaccharosan wurde in einer Reibschale mit konzentrierter Salzsäure solange verrieben, bis sich alles gelöst hatte. Die Lösung färbte sich sofort braunschwarz. Dabei wurde möglichst wenig Säure verwendet. Durch Abdunsten im Vakuum über Ätzkali während zwei Tagen wurde die größte Menge der Salzsäure entfernt. Doch die Einwirkung ist zu energisch. Das Produkt war am Schluß völlig schwarz und zersetzt. Das Isosaccharosan ist also viel weniger stabil als andere Zuckeranhydride, bei denen durch die gleiche Behandlung ohne Schwierigkeit ein Chlorprodukt entsteht, worin das Halogen durch Schütteln mit Silberkarbonat leicht durch die Hydroxylgruppe ersetzt werden kann. Um die Reaktion zu mildern, überschichtete ich Isosaccharosan mit Petroläther und gab konzentrierte Salzsäure tropfenweise unter gutem Zerreiben bis zur völligen Auflösung zu. Durch Zusatz von verdünntem Ammoniak wurde alkalisch gemacht und diese Lösung zwei Stunden gekocht. Auch diese Behandlung war noch zu energisch und führte die Aufspaltung des Isosaccharosans herbei.

Daß Isosaccharosan unter dem Einfluß hydrolysierender Mittel sehr leicht aufgespalten wird, geht aus folgendem hervor:

1. Bei der Osazonbildung treten große Mengen Glukosazon auf.

2. Daß dabei aber neben Glukose auch Lävulose gebildet wird, geht aus folgendem Versuch hervor:

Eine wässerige Lösung von Isosaccharosan wurde zwei Stunden lang gekocht und dann zur Trockne eingedampft. In dem Produkt wurde die Lävulose durch die Farbreaktion von Pinoff [1]) nachgewiesen:

0,1 gr der Substanz wurden mit 5 ccm 5prozentiger Kaliumbichromat- und 5 ccm 5prozentiger Salmiaklösung eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 15 Minuten beginnt sich ein gelbbrauner Niederschlag zu bilden. Ein Parallelversuch mit reiner Fruktose ergab dasselbe Resultat.

2. Versuch.

Das Isosaccharosan wurde in 5prozentigem Ammoniakwasser gelöst und 48 Stunden in der Kälte darin belassen. Durch Eindunsten im Vakuum wird ein solides, wenig gefärbtes Produkt erhalten, das Fehlingsche Lösung immer noch reduziert, sich aber vom Isosaccharosan dadurch unterscheidet, daß es nicht mehr bitter schmeckt, und daß es Kaliumpermanganatlösung nur noch wenig und sehr langsam entfärbt. Eine Analyse dieses Produktes ergab folgende Werte:

0,1522 gr Substanz ergaben:	0,2377 gr	CO_2
	0,0916 gr	H_2O
ber. f. $C_{12}H_{20}O_{10}$:	C 44,42 %,	H 6,22 %
$C_{12}H_{22}O_{11}$:	C 42,08 %,	H 6,48 %
gefunden:	C 42,59 %,	H 6,73 %

Das Ergebnis dieser Analyse spricht also dafür, daß das Produkt tatsächlich aus der gesuchten Isosaccharose besteht, daß es aber noch durch unverändertes Isosaccharosan verunreinigt ist.

[1]) s. Rosenthaler, Nachweis der organ. Verb.

Zusammenfassung.

Durch Erhitzen von Saccharose auf 185—190° im Vakuum bis zu einem Gewichtsverlust von 5,3 % entsteht das Isosaccharosan $C_{12}H_{20}O_{10}$. Der Reaktionsmechanismus ist der folgende: Saccharose wird zuerst in ein Gemisch molekularer Mengen von Glukose und Lävulosan aufgespalten. Durch Wasserverlust geht die Glukose in Glukosan über, welches sich mit dem Lävulosan zu Isosaccharosan polymerisiert. Dasselbe wird auch erhalten, wenn ein Gemisch von aus den entsprechenden Zuckern dargestelltem Glukosan und Lävulosan miteinander erhitzt wird. Diese Synthese des Isosaccharosans und die Tatsache, daß es Fehlingsche Lösung reduziert und ein Osazon bildet, lassen Schlüsse auf seine Konstitution ziehen.

ÜBER EIN DEPOLYMERISATIONSPRODUKT DER STÄRKE.

Vor zwei Jahren haben A. Pictet und R. Jahn[1]) gezeigt, daß die Kartoffelstärke depolymerisiert wird, wenn sie in Glyzerinlösung solange erhitzt wird, bis das Produkt keine Färbung mehr mit Jod in Jodkaliumlösung gibt. Sie haben einen Körper gefunden, der aus drei $C_6H_{10}O_5$-Gruppen besteht, der sich in verschiedenen Eigenschaften sowohl von der Triamylose als auch der Isotriamylose von Pringsheim unterscheidet, und den sie Trihexosan nannten. Sie nahmen die Bildung dieses Körpers für einen Beweis dafür, daß schon im Stärkemolekül je drei $C_6H_{10}O_5$-Gruppen näher aneinandergekettet sind, und nicht zwei wie in einem Maltoseanhydrid.

Um weitere Stützen für diese Theorie beizubringen, unternahm ich es auf Anregung von Herrn Professor A. Pictet, ein Zwischenprodukt der Depolymerisation zwischen Stärke und Trihexosan zu suchen. Ich hoffte dabei zu einem Körper zu gelangen, dessen Molekulargewicht ein Vielfaches desjenigen des Trihexosans wäre, also ein Körper von einer der folgenden Formeln:

$$(C_6H_{10}O_5)_6,\ (C_6H_{10}O_5)_9,\ (C_6H_{10}O_5)_{12}.$$

Speziell hoffte ich „Hexahexosan" zu finden. Es hatte sich nämlich gezeigt, daß die Farbreaktion der Glycerinlösung mit Jod sich während dem Erhitzen progressiv ändert, von der Blaufärbung der „löslichen Stärke" nach violett, dann nach einem intensiven Rot, um schließlich bei der Bildung des Trihexosans ganz auszubleiben.

Ich suchte nun den Körper zu fassen, der die Rotfärbung mit Jod hervorbringt. Den Angaben von A. Pictet und R. Jahn folgend, erhitzte ich 15 Teile Stärke mit 85 Teilen Glycerin in einem Ölbad auf 200—210°. Anstatt aber bis zum Ausbleiben der Farbreaktion mit Jod zu erhitzen, hörte ich damit in dem Moment auf, wo Jod die intensivste Rotfärbung gab. Es sei bemerkt, daß diese Farbreaktion stets mit sehr verdünnter, hellgelber Jod-Jodkalilösung ausgeführt wurde, da die braunrote Farbe einer zu konzentrierten Lösung die Nuance wesentlich beeinflußt. Ließ man die Glycerinlösung einige Stunden stehen, so hatte die Färbung mit

[1]) Helv. *5*. 640 (1922).

Jod schon einen stark violetten Einschlag bekommen. Es zeigte sich also das merkwürdige Phänomen, daß der Körper sich von neuem teilweise polymerisiert hatte. Die Dauer des Erhitzens war nicht immer dieselbe. Das Minimum war 1½—2 Stunden, wovon es ¾—1 Stunde zur Auflösung der Stärke in Glycerin, d. h. zur Bildung von „löslicher Stärke" bedurfte. Dabei scheint die Beschaffenheit des Glycerins von Einfluß zu sein. Es ist vor allem wichtig, es vorher durch Erhitzen auf 170° zu trocknen. Das Glycerin konnte nicht wie bei der Darstellung von Trihexosan im Vakuum abdestilliert werden, da ein weiteres Erhitzen meinen Körper bis zum Trihexosan geführt hätte. So wurde es mittelst Alkohol entfernt. Die Lösung wurde damit in einer Reibschale in kleinen Portionen unter wiederholtem Dekantieren und neuem Zugießen behandelt. Die Substanz fiel dabei in schönen weißen Flocken aus. Sie wurde im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet. Sie löst sich in kaltem Wasser zu einer etwas getrübten Lösung; in heißem Wasser löst sie sich klar auf. Es war daher eine Beimengung von kolloidaler Substanz zu vermuten. So wurde das weiße Pulver in wenig Wasser gelöst und in einem Grahamschen Dialysator dialysiert. Dieser wurde zuerst mit Stärkelösung auf seine Dichtigkeit geprüft. Die durch Jod sich rotfärbende Substanz ging durch das Pergament durch, während der Rückstand mit diesem Reagens einen violetten Farbton ergab. Es war somit bewiesen, daß der Körper mit der roten Farbreaktion molekularer Natur ist, jener aber, den Jod violett färbt, sich in kolloidalem Zustand befindet. Die Dialyse wurde so ausgeführt, daß die Flüssigkeit mit der dialysierten Substanz jeden Tag gewechselt und auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft wurde. Die Lösung der zu dialysierenden Substanz wurde alle ein bis zwei Tage konzentriert. Die dialysierte Substanz wurde in wenig Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt. Dabei bildete sie zuerst eine starke, weiße Trübung, die sich nach eintägigem Stehen als schwerflüssige Masse niedersetzte, von der das überstehende Wasseralkoholgemisch leicht dekantiert werden konnte. Im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet, stellt sich die Substanz als ein weißer, fester Körper von amorpher Struktur dar, der sich bei 225° ohne vorheriges Schmelzen zu zersetzen beginnt. Er gibt mit Jodjodkalilösung eine starke, rote Färbung; er ist in Wasser leicht, in den organischen Solventien schwer- bis unlöslich. Er reduziert Fehlingsche Lösung nicht und ist von salzigem Geschmack. Nach der kryoskopischen Methode wurde das Molekulargewicht dieser Substanz bestimmt. Dabei er-

gab sich, daß es für das Hexahexosan zu nieder, aber für das Trihexosan zu hoch ist:

Subst. 0,4483 gr H_2O: 26,192 gr.
Gefrpkt. Ern. 0,057°.
Molekulargewicht ber. f. $(C_6H_{10}O_5)_3 = 486$.
f. $(C_6H_{10}O_5)_6 = 972$.
gefunden: $= 556$.

Es war nach diesem Ergebnis zu vermuten, daß die erhaltene Substanz ein Gemisch von Hexahexosan und Trihexosan vorstellt. Auch eine Analyse bewies, daß sich die in diesem Produkt enthaltenen Verbindungen vom Hexosan $(C_6H_{10}O_5)_6$ nur durch einen verschiedenen Polymerisationsgrad unterscheiden:

0,1673 gr Subst. ergaben 0,2715 gr CO_2 und 0,0968 gr H_2O.
ber. f. $(C_6H_{10}O_5)x$ C = 44,42 %, H = 6,22 %.
gefunden: C = 44,27 %, H = 6,47 %.

Um aber aus diesem Gemisch von Polymeren womöglich das gesuchte Hexahexosan rein abzuscheiden, schlug ich einen andern Weg ein, und zwar versuchte ich, die Trennung durch fraktionierte Fällung mit Alkohol aus wässeriger Lösung zu bewerkstelligen. Es war anzunehmen, daß die höhermolekularen Hexosane vor den niedermolekularen, und zwar in progressiver Reihenfolge, ausfallen würden. Die Ergebnisse entsprachen denn auch den Erwartungen, und es gelang mir, auf diese Weise unter Umgehung der zeitraubenden Dialyse das Hexahexosan zu isolieren. So wurde also die durch Alkohol von Glycerin gereinigte Substanz in wenig kaltem Wasser gelöst und solange Alkohol zugegeben, bis eine bleibende starke Trübung eingetreten war. Im Verlauf eines Tages hatte sich der Niederschlag gesetzt, und die überstehende Lösung konnte dekantiert werden. Dieser erste Niederschlag gab mit Jodjodkalilösung erhitzt eine violett-rote Färbung. Durch neuen Alkoholzusatz wurde aus der Lösung die mit Jod sich rein rotfärbende Substanz abgeschieden. Ich gab solange Alkohol zu, bis eine kleine Probe filtrierter Lösung durch Jod nur noch schwach rot gefärbt wurde. Auch dieser Niederschlag wurde nach eintägigem Stehen von der Flüssigkeit durch Dekantieren getrennt, darauf ein zweitesmal in Wasser gelöst und wieder in gleicher Weise gefällt. Schließlich wurde er im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet und im Trockenofen bei 120° von den letzten Resten Alkohol und Wasser befreit. Kryoskopische Bestimmungen bestätigten, daß nach dieser

Reinigungsmethode das Hexahexosan frei von den andern Polymeren erhalten werden kann:

1. Subst. 0,5306 gr H_2O 17,385 gr Gefr. Pkts. E. 0,059°.
2. Subst. 0,5664 gr H_2O 15,738 gr Gefr. Pkts. E. 0,070°.
   ber. f. $(C_6H_{10}O_5)_6$ 972.
   gefunden: 957, 973.

So ist also die Verbindung, die mit Jodjodkalilösung erhitzt eine rote Färbung gibt, tatsächlich das gesuchte *Hexahexosan.*

Darauf unternahm ich es, sein Azetat darzustellen. Zu diesem Zwecke erhitzte ich es mit Essigsäureanhydrid und Natriumazetat während zwei Stunden. Aus diesem Produkt wurde durch tropfenweises Eingießen in kaltes Wasser ein fester Körper gefällt, der durch wiederholtes Auflösen in Eisessig und Wiederausfällen mit Wasser als rein weiße Substanz erhalten wurde. Diese war aber nicht etwa ein Azetyl-Hexahexosan, sondern erwies sich als identisch mit dem von A. Pictet und R. Jahn [1]) dargestellten Trihexosan-Nonoazetat. Es zeigte den gleichen Schmelzpunkt von 153 bis 154° wie jenes, und eine Mischprobe ergab keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Durch Acetylieren wird demnach das Hexahexosanmolekul depolymerisiert.

[1]) Helv. *V.* 640 (1922).

Zusammenfassung.

Durch Erhitzen von Kartoffelstärke in Glycerinlösung auf 200—210° bis zum Momente, wo das Produkt mit Jodjodkalilösung eine Rotfärbung gibt, entsteht das Hexahexosan $(C_6H_{10}O_5)_6$. Durch fraktionierte Fällung mit Alkohol aus Wasser wird es gereinigt. Durch Azetylieren des Hexahexosans entsteht das Nonoazetat des Trihexosans.

Curriculum vitae.

Ich, Paul Stricker, heimatberechtigt in Basel, bin am 3. Januar 1900 in Schwellbrunn (Kt. Appenzell) als Sohn des Stickereifabrikanten Johannes Stricker († 1918) und seiner Frau Bertha, geb. Müller († 1912) geboren.

Meine höhere Schulbildung genoß ich an der Oberen Realschule zu Basel vom Frühling 1914 bis zum Herbst 1918. An der gleichen Anstalt bestand ich im September 1918 die Maturitätsprüfung. Darauf studierte ich an der Universität Basel Chemie, Physik und Botanik vom Wintersemester 1918/19 bis zum Wintersemester 1920/21. Folgendes sind die Dozenten, deren Vorlesungen ich besucht und an deren Übungen ich teilgenommen habe:

Proff. Fr. Fichter, H. Rupe, A. Bernoulli, A. Hagenbach, H. Zickendraht, G. Senn, H. Bächtold; Privat-Dozent Dr. O. Schüepp.

Im Frühling 1921 bezog ich die Universität Genf, wo ich mein Studium bis zum Wintersemester 1923/24 weiterführte. Während dieser Zeit habe ich die Vorlesungen und die Laboratorien folgender Dozenten besucht:

Proff. A. Pictet, C. E. Guy, A. Schidlof, R. Chodat, H. Fehr, Privat-Dozent Dr. H. Mercier, L. Courtois, E. Rheinwald, M. Cramer.

An der gleichen Universität führte ich die vorliegende Arbeit unter Leitung von Herrn Prof. A. Pictet aus. Ich präsentierte diese an der Universität Basel und bestand daselbst im Juni 1924 das Doktorexamen in Chemie, Physik und Botanik.

Allen meinen Lehrern sei hier für die reiche Anregung, die sie mir geboten, mein aufrichtiger Dank ausgesprochen, insbesondere Herrn Prof. A. Pictet, der mir stets mit seinem reichen Wissen und mit warmem Interesse zur Seite gestanden ist.